

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年10月20日 (20.10.2005)

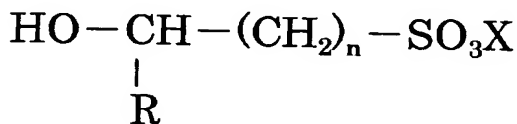
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/098088 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 18/44
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005936
- (22) 国際出願日: 2005年3月29日 (29.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-110630 2004年4月5日 (05.04.2004) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社日鉱マテリアルズ(NIKKO MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 日野 英治 (HINO, Eiji) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 株式会社日鉱マテリアルズ 磯原工場内 Ibaraki (JP). 熊谷 正志 (KUMAGAI, Masashi) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 株式会社日鉱マテリアルズ 磯原工場内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 酒井 正己, 外(SAKAI, Masami et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂4丁目13番5号 赤坂オフィスハイツ Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書・説明書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ELECTROLESS GOLD PLATING LIQUID

(54) 発明の名称: 無電解金めっき液



droxyalkyl sulfonic acid represented by the general formula below or a salt thereof as a reducing agent, and an amine compound. Formula (In the above formula, R represents a hydrogen, a carboxy group, an optionally substituted phenyl group, a tolyl group, a naphthyl group, a saturated or unsaturated alkyl group, an acetyl group, an acetonil group, a pyridyl group or a furyl group; X represents a hydrogen, Na, K or NH₄, and n represents an integer of 0-4.)

(57) 要約: タリウム等の重金属イオンを含まなくても実用上十分な析出速度を有し、まためっき液の安定性にも優れた無電解金めっき液を提供することを目的とする。金塩として非シアン系金塩、金の錯化剤として亜硫酸およびチオ硫酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、還元剤としての下記一般式で表されるヒドロキシアルキルスルホン酸又はその塩と、アミン化合物とを含有することを特徴とする無電解金めっき液。【化1】(上記式中、Rは水素、カルボキシ基、又は置換基を有していてもよいフェニル基、トリル基、ナフチル基、飽和または不飽和アルキル基、アセチル基、アセトニル基、ピリジル基、及びフリル基のいずれかを表わし、Xは水素、Na、K、及びNH₄のいずれかを表わし、nは0~4の整数である。)

明 細 書

無電解金めっき液

技術分野

[0001] 本発明は、めっき技術に関し、具体的には主として金ワイヤーボンディング及びTABで要求される一般的にはAuの厚み0.4 μ m以上の金めっき膜が得られる無電解金めっき液に関する。

背景技術

[0002] 無電解金めっきは、電子部品・電子機器の高密度化の流れの中で、微細配線への応用を主因としてその適用範囲を広げている。その理由としては、無電解であるが故、電解めっきに必要な被めっき物への回路の引き回しが不要になることと、プロセスの簡略化、低コスト化に寄与することが挙げられる。

[0003] しかしながら、無電解金めっき液は、従来からシアン系の浴がその浴安定性が高いため使用されてきており、レジストへの悪影響が懸念されてきた。またシアン系無電解金めっき液はその毒性の高さから、シアンフリー化が望まれていたが、シアンを含まない浴、例えば亜硫酸系浴は浴分解を起こしやすく、改善が望まれていた。このような状況の下で、非シアン系の無電解金めっき液もすでに提案されている。

[0004] 特許文献1～3には、非シアン系の無電解金めっき液の浴安定性と金析出速度の両立を可能とするものとして、金の錯化剤として亜硫酸塩とチオ硫酸塩の複合錯体系を、還元剤としてチオ尿素等の尿素系化合物を用いたものが有効であるとしている。しかしながら、チオ尿素自体は還元剤として作用した場合、酸化されて、水に不溶のシアナミド重合物を生成し、めっきの未析出問題を引き起こすという問題があり、その対策として酸化中間体の水溶化を目的としたアミン、カルボン酸成分の添加や、還元剤であるチオ尿素の自己分解抑制剤としての脂肪族飽和アルコールの添加が有効であると提案している。

[0005] また、特許文献4には、前記複合錯化剤と、還元剤としてアスコルビン酸を用い、不純物金属混入の抑制や浴安定剤の向上を目的にメルカプトベンゾチアゾール系化合物を添加することが有効であるとしているが、アスコルビン酸による還元は還元効

率が低く、実用析出速度を確保するためには過剰に添加する必要があると指摘されている(特許文献5)。また、特許文献5には上述したものと同様な複合錯化剤系と還元剤系としてヒドロキノンに代表される芳香族系化合物を、また析出速度を向上させる目的として硝酸タリウム等の重金属化合物を提案しているが、毒性の観点からタリウム等重金属の使用はシアン同様、他のより安全な物質による代替が望まれる。

特許文献1:特開平9-287077号公報

特許文献2:特開平5-78854号公報

特許文献3:特開平11-12753号公報

特許文献4:特許第3148428号公報

特許文献5:特開2003-268559号公報

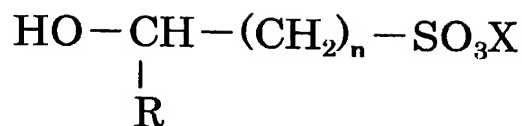
発明の開示

[0006] 本発明は、タリウム等の重金属イオンを含まなくても実用上十分な析出速度を有し、また例えばチオ尿素系還元剤のように水溶化剤や自己分解抑制剤の添加などの複雑な浴組成・管理を必要としない無電解金めっき液を提供することを目的とするものである。また本発明は、タリウム等の重金属イオンを含まなくても実用上十分な析出速度を有し、また例えばチオ尿素系還元剤よりもさらにめっき液安定性に優れた無電解金めっき液を提供することを目的とするものである。

[0007] 上記課題を解決するために鋭意検討した結果、非シアン系金塩を用いた無電解金めっき液に、金の錯化剤として亜硫酸およびチオ硫酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、還元剤として特定のヒドロキシアルキルスルホン酸又はその塩と、アミン化合物を含有させることにより、実用上十分な析出速度を有し、まためっき液の安定性にも優れることを見出し、本発明に至ったものである。すなわち、本発明は以下のとおりである。

[0008] (1)金塩として非シアン系金塩、金の錯化剤として亜硫酸およびチオ硫酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、還元剤として下記一般式で表されるヒドロキシアルキルスルホン酸又はその塩と、アミン化合物とを含有することを特徴とする無電解金めっき液。

[化1]



(上記式中、Rは水素、カルボキシ基、又は置換基を有していてもよいフェニル基、トリル基、ナフチル基、飽和または不飽和アルキル基、アセチル基、アセトニル基、ピリジル基、及びフリル基のいずれかを表わし、Xは水素、Na、K、及びNH₄のいずれかを表わし、nは0～4の整数である。)

- [0009] (2) 上記一般式で表される還元剤がヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウム(HOCH₂SO₃Na)であることを特徴とする上記(1)に記載の無電解金めっき液。
- (3) 非シアン系金塩が亜硫酸金ナトリウムであることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の無電解金めっき液。
- (4) 上記アミン化合物が、エチレンジアミンまたはグリシンであることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれか一項に記載の無電解金めっき液。
- (5) 上記(1)～(4)のいずれか一項に記載の無電解金めっき液を用いて作製されたことを特徴とする金めっき物。

発明を実施するための最良の形態

- [0010] 以下に本発明の無電解金めっき液について詳細に説明する。

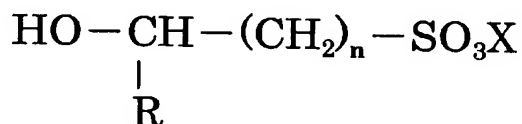
本発明で金源となる非シアン系金塩は、水溶性であれば特に限定されないが、金の錯化剤として亜硫酸およびチオ硫酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、還元剤としての前記特定のヒドロキシアルキルスルホン酸又はその塩と、アミン化合物とを含有することを最大の特徴としている。

- [0011] 非シアン系水溶性金塩としては、塩化金酸塩、チオ硫酸金塩、チオリンゴ金酸塩、亜硫酸金塩を例示できる。これらの中で好ましく使用されるのは亜硫酸金塩である。塩としては、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が好ましく、亜硫酸金ナトリウムがより好ましい。非シアン系水溶性金塩は、めっき液中に金濃度として0.1～10g/L含有することが好ましく、より好ましくは3～5g/Lである。金濃度が0.1g/L未満であると金の析出速度が著しく遅くなり、また、10g/Lを超えても効果が飽和し、メリットがない。

[0012] 金の錯化剤としては、チオ硫酸塩と亜硫酸塩の複合錯化剤を用いるが、チオ硫酸塩は0.01mol/L～0.5mol/L含有することが好ましく、0.01mol/L未満ではめっき液が不安定で分解しやすく、0.5mol/Lを超えるとめっき反応への効果が飽和する。亜硫酸塩は0.1mol/L～1.0mol/L含有することが好ましく、0.1mol/L未満ではめっき浴が不安定で分解しやすく、1.0mol/Lを超えるとめっき速度が低下し実用上好ましくない。塩としては、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が好ましい。

[0013] 還元剤としては下記一般式で表されるヒドロキシアルキルスルホン酸又はその塩を用いる。

[化2]



(上記式中、Rは水素、カルボキシ基、又は置換基を有していてもよいフェニル基、トリル基、ナフチル基、飽和または不飽和アルキル基、アセチル基、アセトニル基、ピリジル基、及びフリル基のいずれかを表わし、Xは水素、Na、K、及びNH₄のいずれかを表わし、nは0～4の整数である。)

[0014] 上記式中、Rにおけるフェニル基、トリル基、ナフチル基、飽和または不飽和アルキル基、アセチル基、アセトニル基、ピリジル基、及びフリル基の置換基としては、ハロゲン元素、アルコキシ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、スルホン酸基またはその塩、フェニル基、アセチル基等が挙げられる。ハロゲン元素としては塩素が好ましく、アルコキシ基としては低級アルコキシ基、例えばメトキシ基が好ましい。また、スルホン酸基の塩としては、アルカリ金属塩等が挙げられ、ナトリウム塩が好ましい。

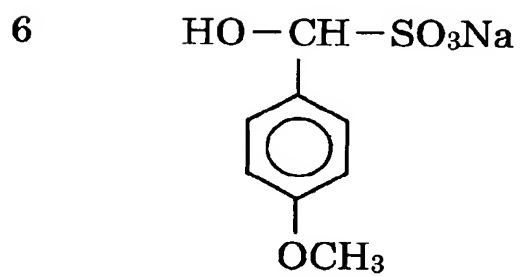
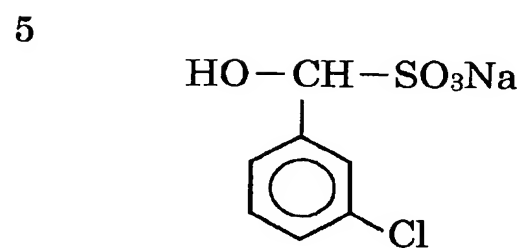
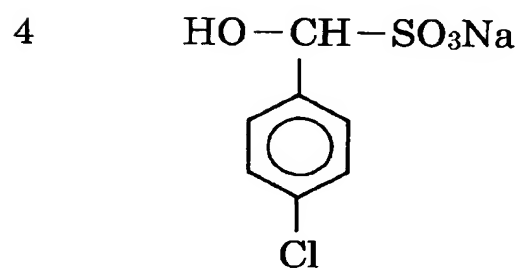
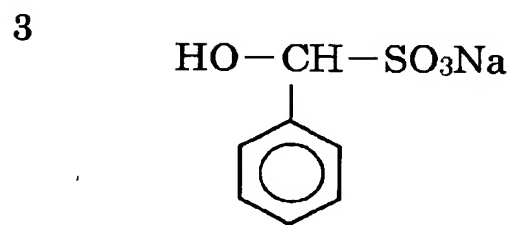
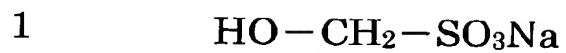
飽和又は不飽和アルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

また、上記式中、Xとしてはナトリウムが好ましい。

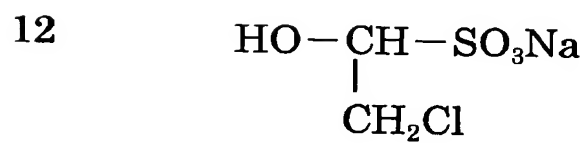
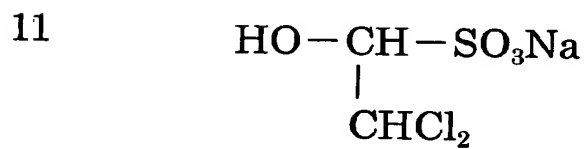
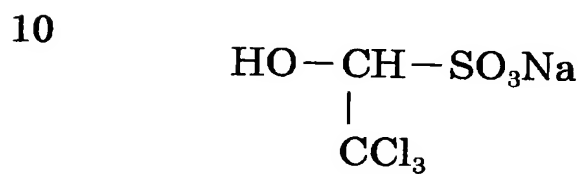
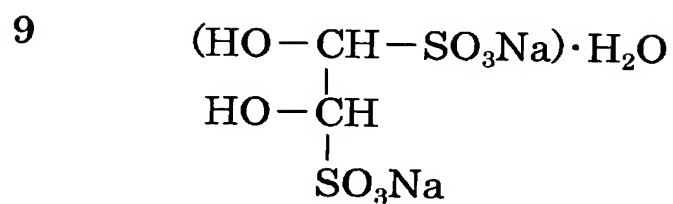
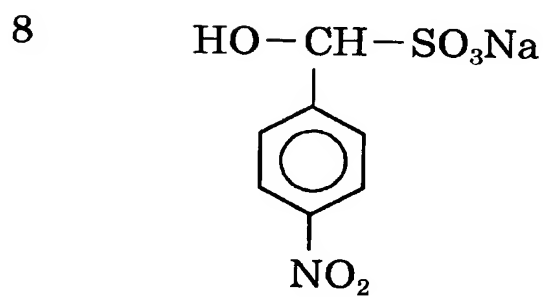
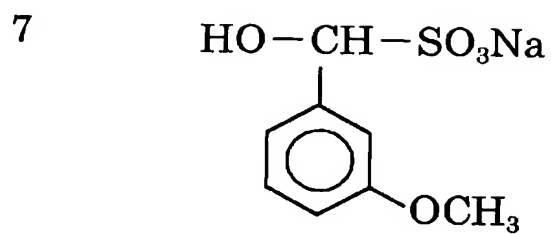
[0015] 上記一般式で表わされるヒドロキシアルキルスルホン酸又はその塩の具体例としては、例えば以下の化合物等が挙げられ、特にNo. 1、及び2の化合物を好ましく用い

ることができる。

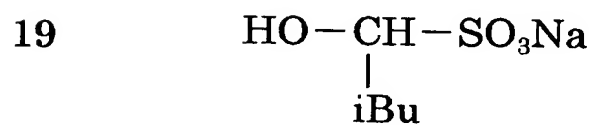
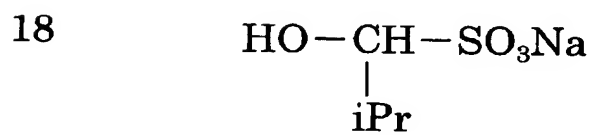
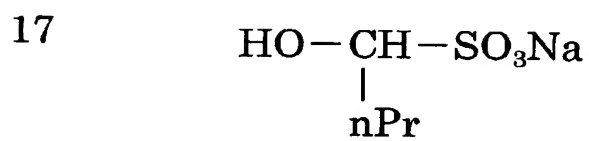
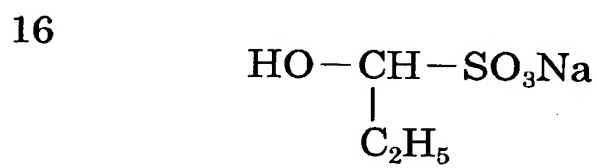
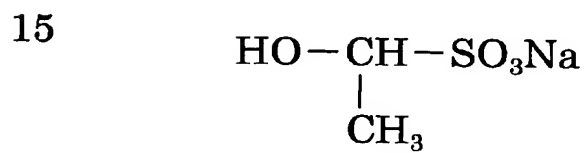
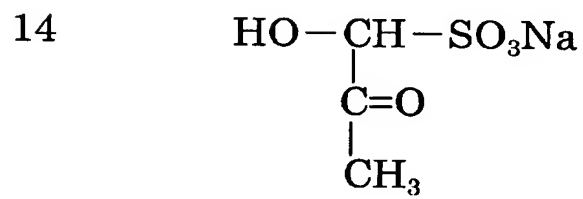
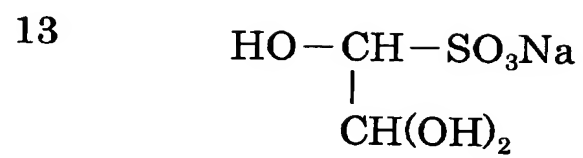
[0016] [化3]



[0017] [化4]

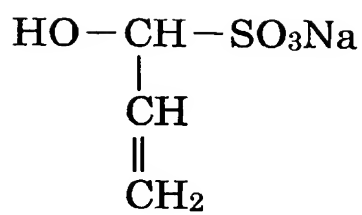


[0018] [化5]

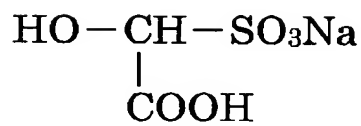


[0019] [化6]

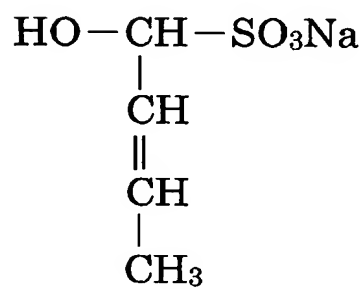
20



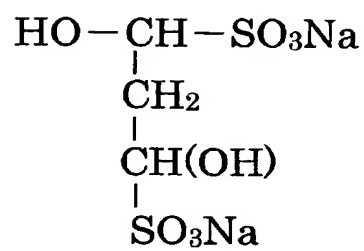
21



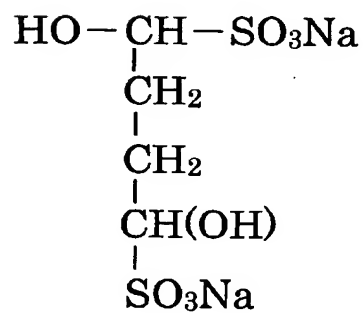
22



23

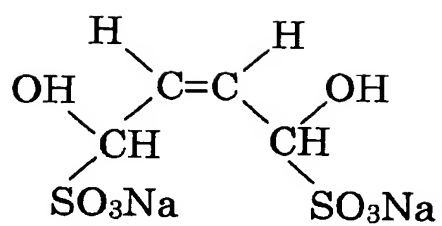


24

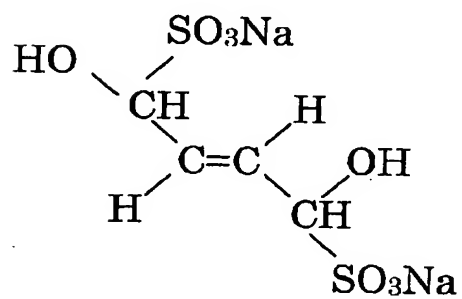


[0020] [化7]

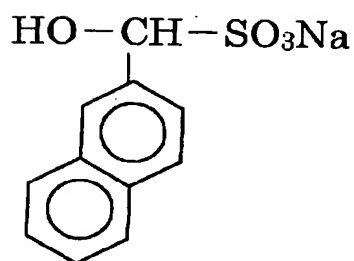
25



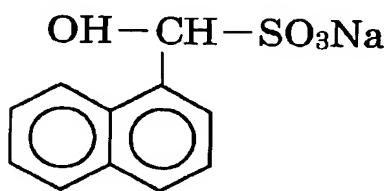
26



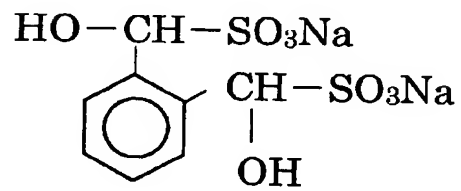
27



28

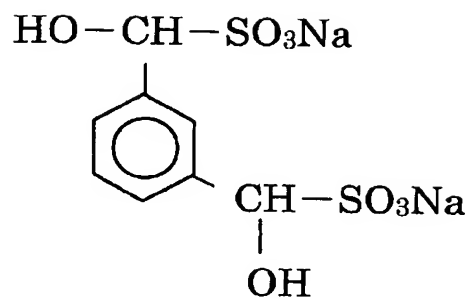


29

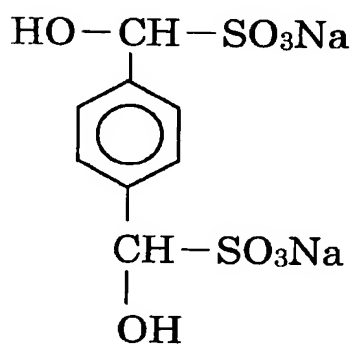


[0021] [化8]

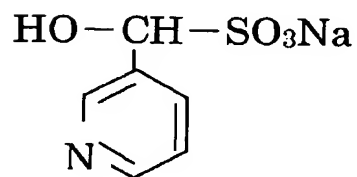
30



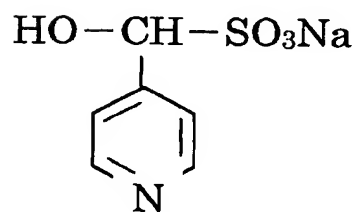
31



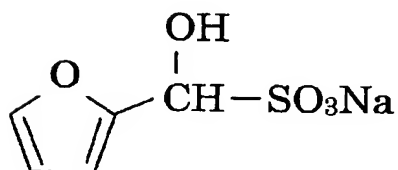
32



33

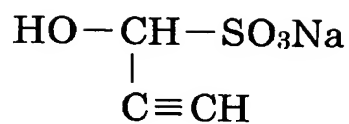


34

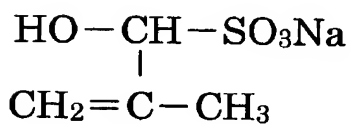


[0022] [化9]

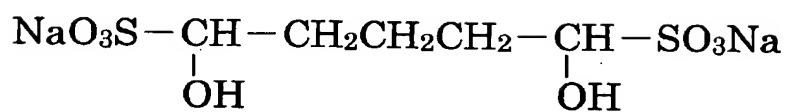
35



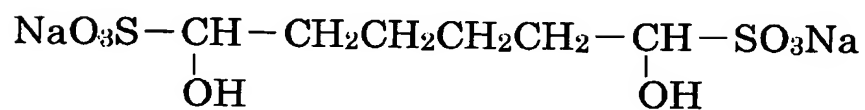
36



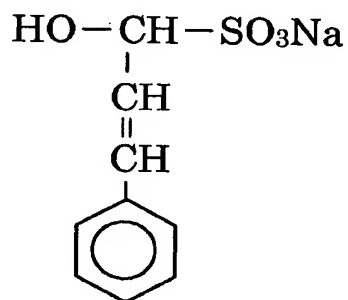
37



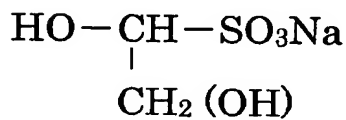
38



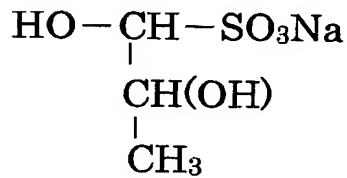
39



40

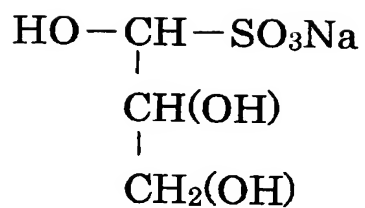


41

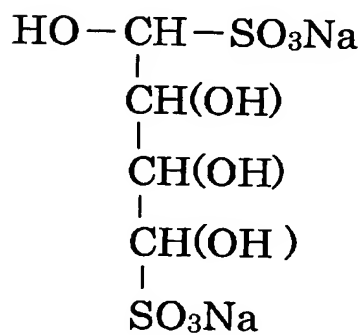


[0023] [化10]

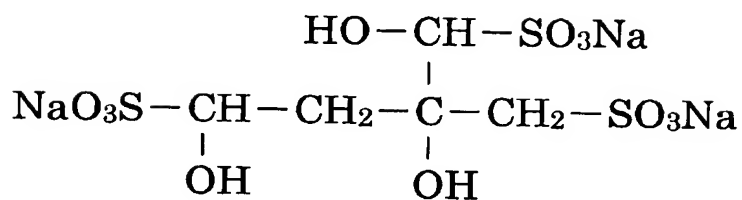
42



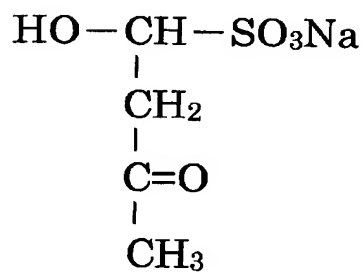
43



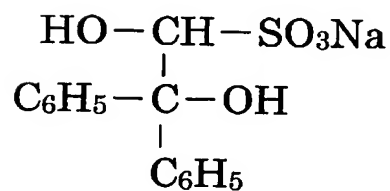
44



45



46



[0024] 上記ヒドロキシアルキルスルホン酸又はその塩は、めっき液中に0.001mol/L～

0.1mol/L含有することが好ましく、0.005mol/L～0.015mol/L含有することがより好ましい。含有量が0.001mol/L未満であると、金析出速度が遅くなり、また0.1mol/Lを超えると浴分解を起こす可能性が高くなり、まためっきムラが発生し易くなり好ましくない。

[0025] アミン化合物としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどの1分子中に1級アミンと2級アミンを有する化合物、メチルアミン、エチルアミン、プロピレンアミン、ブチレンアミン、ペンタンアミン、ヘキサミンなどのモノアミン化合物、ジアミンメチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ペンタンジアミン、ヘキサレンジアミンなどのジアミン化合物などを例示することができる。

また、さらに上記化合物にベンゼン環などの芳香族環が結合した芳香族アミン、直接アミノ基が結合したアニリンなどの芳香族アミン化合物を例示することができる。

その他、グリシン、アラニン等のアミノカルボン酸も挙げることができる。

また、水に対する溶解性を向上させるために、上記化合物に水酸基、カルボキシ基やスルホン酸基などの極性が高い置換基が結合した化合物や塩酸塩などの塩を形成した化合物を用いてもよい。

[0026] アミン化合物は、めっき液中に0.0005mol/L～0.2mol/L含有することが好ましく、0.003mol/L～0.03mol/L含有することがより好ましい。含有量が0.0005mol/L未満であると、析出速度が遅く、また含有量が0.2mol/Lを超えると浴が不安定になるため好ましくない。

[0027] また、本発明の無電解金めっき液は、必要に応じて、pH緩衝剤としてリン酸二水素ナトリウム、ホウ酸ナトリウム等を添加しても良い。

[0028] また、本発明の金めっき液は、前記複合錯化剤の他に、さらに錯化剤としてアミノカルボン酸化合物またはカルボン酸化合物を含有してもよく、アミノカルボン酸化合物としては、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、プロパンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、グリシン、グリシルグリシン、グリシルグリシルグリシン、ジヒドロキシエチルグリシン、イミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢

酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、又はそのアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム塩等が挙げられる。また、カルボン酸化合物としてはロッシェル塩等が挙げられる。

- [0029] 本発明の金めっき液のpHはpH5～9で用いることが金の析出速度、めっき被膜の外観、及び浴安定性の点から好ましく、特にpH6～8で用いることが好ましい。

pH調整には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア等のアルカリ性化合物、硫酸、リン酸等の酸性化合物を用いることができる。

また、本発明の金めっき液は、浴温60～90℃で使用するのが、浴安定性及び金の析出速度の点から好ましい。

- [0030] 本発明の金めっき液を用いめっきを行う場合、プリント配線板等の被めっき材を浴中に浸漬する。被めっき材は、下地ニッケルめっきまたはそれに続く置換金めっき等を行った後であることが好ましく、本発明の金めっき液を用いてめっきすると、実用上十分な析出速度が得られ、得られた金めっき皮膜は外観が良好となる。さらに、従来から問題であった、めっき液の安定性にも優れている。

実施例

- [0031] 本発明の好ましい実施形態について、以下に示す実施例及び比較例により説明する。

下記表1に示すように、試験片には70 μ m厚さの圧延銅箔(両面とも光沢を有し、全面積は15.8cm²)を使用し、この銅箔の表面に若干付着していると思われる圧延オイル等の有機物及び酸化物等を除去するために、酸性脱脂液PB-242D(日鉱メタルプレーティング株式会社製)中に約45℃で5分間浸漬する。次に酸性脱脂剤を銅箔から効率よく除去するために50℃の湯の中に1分間浸漬する。その後水洗を1分間程度行う。更にフレッシュな銅箔表面を出すために、過硫酸ナトリウム溶液(過硫酸ナトリウム100g/l、96%硫酸20ml/l)中に約25℃で45秒浸漬する。その後水洗を1分間程度行う。次に硫酸溶液(96%硫酸30ml/l)中に室温で2分間浸漬する。その後水洗を1分間程度行う。更に硫酸の混入を防止するために、塩酸溶液(35%塩酸100ml/l)中に約25℃で30秒浸漬する。

- [0032] 引き続き直ぐにPdアクチベーター液KG-522(日鉱メタルプレーティング株式会

社製)に約25℃で2分間浸漬する。その後水洗を1分間程度行う。Pdアクチベーター液の混入を防止するために、硫酸溶液(96%硫酸30ml/l)に約25℃で10秒間浸漬する。その後水洗を1分間程度行う。次に銅箔表面の表面酸化を防止するために、無電解ニッケルめっき(KG-530:日鉱メタルプレーティング株式会社製を使用)を90℃で20分間の条件で行い、銅箔両面に約7 μ mの厚さのニッケルを析出させる。その後水洗を1分間程度行う。次にニッケル表面の孔食を生成させない無電解置換めっき液CF-500S(株式会社日鉱マテリアルズ製)に80℃、20分間浸漬し、ニッケル表面に0.05 μ mの厚さの金を析出させる。その後水洗を1分間程度行う。更に、本発明の無電解金めっきを行う。なお、無電解金めっき前後の乾燥は金めっきの厚さを重量法により測定するためであり、実際の工程には必要ない。

[0033] 以下に示す実施例および比較例における無電解めっき方法で採用した測定方法、評価方法は以下のとおりである。

[めっき速度の測定方法]

無電解金めっき試験前後の試験片の重量を0.1mgまで測定可能な電子天秤により測定し、計算により金の厚みを求めた。計算式を以下に示す。

金の厚み(μ m) = (最終重量(g) - 初期重量(g)) \times 10,000(μ m/cm) \div 金の密度(19.3g/cm³) \div 面積(15.8cm²)

[0034] [外観の評価方法]

目視によりめっき試験後の色、ムラ、光沢の三種類を評価した。試験片のめっき後の色判定については無電解置換金めっき後の色を基準にし、金本来の深みある金属光沢を有する黄色を黄金色とした。若干でも褐色を示したり、赤みを呈した場合には黄金色とは言わず、例えば黄褐色、赤黄色等で表現するようにして観察したが、今回の試験結果では、黄金色のみの結果となった。

ムラについては、色の判定と同様、もしくはそれ以上厳しく、ムラの有無を判定した。もともと、圧延銅箔にも若干のムラが存在し、また、無電解ニッケルめっきおよび無電解置換金めっきにより発生するムラとは区別して観察した。しかし、今回の試験結果では全てムラなしの結果となった。

光沢の判定については、無電解置換金めっき後試験片は光沢を呈しており、この

光沢を基準とし、この光沢よりも劣る場合は光沢無しと評価するようにして観察したが、今回の試験結果では全て光沢有りの結果となった。

[0035] [液の色]

無電解金めっき試験終了直後にめっき液の色を目視にて判断した。本発明の無電解金めっき液は透明であるが、試験終了後に若干青みがかかる色を呈したものがあつた。

[浴分解]

無電解金めっき試験終了後、試験片を容器から取り出し、ラップフィルムにて容器を包み試験温度(70~85℃)にて一昼夜保持、その後ラップフィルムを取り除き、容器内で金の異常析出が発生しているかどうかを調べた。その結果、比較例1のみに容器の傷跡を起点とした金の異常析出が観察された。その他の試験条件では、過酷な保持条件にもかかわらず、金の異常析出は観察されなかった。

[0036] [無電解金めっき液の作成と試験]

比較例1、2

表2に示す組成のめっき液を作成した。

比較例1では特徴ある相違点として、反応促進剤であるエチレンジアミンを含み、還元剤としてはヒドロキノン 8g/l 含むめっき液とした。めっきの速度は $0.96\text{ }\mu\text{m/H}$ と速かったが、浴が分解してしまった。

比較例2では反応促進剤であるエチレンジアミンは含むが、還元剤を含まない浴組成にした。浴分解は発生しなかったが、めっき速度が $0.45\text{ }\mu\text{m/H}$ と表2、3の中で最も遅いものであった。

[0037] 実施例1~3

表2中の実施例1は、比較例2の組成に還元剤としてヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウムを含むめっき液としたものである。めっき速度は比較例2に比べて1.4倍速い $0.63\text{ }\mu\text{m/H}$ であった。また浴分解は発生せず非常に安定な浴であった。

表3中の実施例2は、組成が実施例1と同じであるが、浴温を85℃にした。めっき速度は比較例2に比べて1.82倍速い $0.82\text{ }\mu\text{m/H}$ であった。浴温を85℃に上昇しても浴分解は発生せず、非常に安定であった。

[0038] 実施例3は、還元剤は実施例1と同じヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウムであるが、反応促進剤をエチレンジアミンからグリシンに変えた浴組成である。めっき速度は0.64 $\mu\text{m}/\text{H}$ と実施例1とほぼ同じであり、浴分解も発生しなかった。反応促進剤としてグリシンもエチレンジアミンと同等に使用可能である。

[0039] [表1]

特許実施例

テスト手順	試験片: Cu箔		
●プロセス	●薬剤	●条件	●処理時間
①酸性脱脂 湯洗 水洗	PB-242D	40~50°C 50°C	5分 1分
②ソフトエッチング 水洗 酸浸漬 水洗 HCl浸漬	過硫酸ナトリウム100g/l 硫酸 20ml/l 硫酸 30ml/l	25°C	45秒 2分
③アクチベーター 水洗 酸浸漬 水洗	35%HCl 100ml/l KG-522 硫酸 30ml/l	25°C 25°C 25°C	30秒 2分 10秒
④無電解Ni-Pめっき 水洗	KG-530	90°C pH4.5	20分
⑤無電解置換金めっき 水洗 乾燥 初期重量測定	CF-500S	80°C pH 7.0	20分
⑥無電解還元金めっき 乾燥 最終重量測定	試験	70~85°C pH 7.0	60分

[0040] [表2]

試験		比較例. 1		比較例. 2		実施例. 1	
組成	分子量	g/l	mol/l	g/l	mol/l	g/l	mol/l
		4 as Au	0.02	4 as Au	0.02	4 as Au	0.02
亜硫酸金ナトリウム	$\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$	426.06					
EDTA-2Na	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	372.24	0.0215	80	0.215	80	0.215
酒石酸ナトリウムカリウム	$\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	282.22	0.092	26	0.092	26	0.092
エチレンジアミン	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	60.1	0.042	2.5	0.042	2.5	0.042
グリシン	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	75.1	0.000	0	0.000	0	0.000
HMSNa	$\text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	138.12	0.000	0	0.000	1.4	0.010
亜硫酸ナトリウム	Na_2SO_3	126.04	0.357	45	0.357	45	0.357
チオ硫酸ナトリウム	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	158.11	0.035	5.5	0.035	5.5	0.035
ハイドロキノン	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	110.11	0.073	0	0.000	0	0.000
pH		7		7		7	
浴温	°C	70		80		80	
めつき速度							
外観	$\mu\text{m}/\text{H}$	0.960		0.450		0.630	
液の色	色	黄金色		黄金色		黄金色	
浴分解	ムラ	無		無		無	
	光沢	有		有		有	
		透明		透明		透明	
		有		無		無	

[0041] [表3]

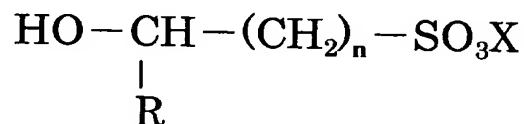
試験		実施例. 2		実施例. 3	
組成		分子重量		g/l	
亜硫酸金ナトリウム	$\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$	426.06	4 as Au	4 as Au	0.02
EDTA-2Na	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	372.24	80	80	0.215
酒石酸ナトリウムカリウム	$\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	282.22	26	26	0.092
エチレンジアミン	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	60.1	2.5	0	0.000
グリシン	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	75.1	0	7.5	0.100
HMSNa	$\text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	138.12	1.4	1.4	0.010
亜硫酸ナトリウム	Na_2SO_3	126.04	45	45	0.357
チオ硫酸ナトリウム	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	158.11	5.5	5.5	0.035
ハイドロキノン	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	110.11	0	0	0.000
pH	°C		7	7	
浴温			85	80	
めっき速度			0.820	0.640	
外観	色 ムラ 光沢	$\mu\text{m}/\text{H}$	黄色 無 有 透明(薄い青色) 無	黄色 無 有 透明 無	
液の色					
浴分解					

[0042] 本発明の無電解金めっき液を用いると、めっき液は安定性に優れており、また実用上十分な析出速度が得られる。

請求の範囲

- [1] 金塩として非シアン系金塩、金の錯化剤として亜硫酸およびチオ硫酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、還元剤として下記一般式で表されるヒドロキシアルキルスルホン酸又はその塩と、アミン化合物とを含有することを特徴とする無電解金めっき液。

[化1]



(上記式中、Rは水素、カルボキシ基、又は置換基を有していてもよいフェニル基、トリル基、ナフチル基、飽和または不飽和アルキル基、アセチル基、アセトニル基、ピリジル基、及びフリル基のいずれかを表わし、Xは水素、Na、K、及びNH₄のいずれかを表わし、nは0～4の整数である。)

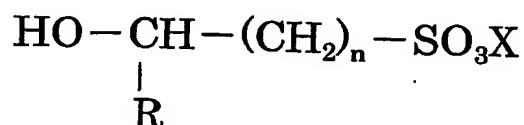
- [2] 上記一般式で表される還元剤がヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウム(HOCH₂SO₃Na)であることを特徴とする請求の範囲1に記載の無電解金めっき液。
- [3] 非シアン系金塩が亜硫酸金ナトリウムであることを特徴とする請求の範囲1または2に記載の無電解金めっき液。
- [4] 上記アミン化合物が、エチレンジアミンまたはグリシンであることを特徴とする請求の範囲1～3のいずれか一項に記載の無電解金めっき液。
- [5] 請求の範囲1～4のいずれか一項に記載の無電解金めっき液を用いて作製されたことを特徴とする金めっき物。

補正書の請求の範囲

[2005年6月6日 (06. 06. 05) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲5は
取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

- [1] 金塩として非シアン系金塩、金の錯化剤として亜硫酸およびチオ硫酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、還元剤として下記一般式で表されるヒドロキシアルキルスルホン酸又はその塩と、アミン化合物とを含有することを特徴とする無電解金めっき液。

[化1]



(上記式中、Rは水素、カルボキシ基、又は置換基を有していてもよいフェニル基、トリル基、ナフチル基、飽和または不飽和アルキル基、アセチル基、アセトニル基、ピリジル基、及びフリル基のいずれかを表わし、Xは水素、Na、K、及びNH₄のいずれかを表わし、nは0～4の整数である。)

- [2] 上記一般式で表される還元剤がヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウム(HOCH₂SO₃Na)であることを特徴とする請求の範囲1に記載の無電解金めっき液。
- [3] 非シアン系金塩が亜硫酸金ナトリウムであることを特徴とする請求の範囲1または2に記載の無電解金めっき液。
- [4] 上記アミン化合物が、エチレンジアミンまたはグリシンであることを特徴とする請求の範囲1～3のいずれか一項に記載の無電解金めっき液。
- [5] (削除)

条約 19 条に基づく説明書

本補正は、請求の範囲第 1 項～第 4 項までは新規性及び進歩性を満たすが第 5 項は新規性及び進歩性を満たさないとする国際調査機関の見解書を受けて、この見解に同意し、請求の範囲第 5 項を削除とする補正をするものであります。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005936

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C23C18/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C23C18/44Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>X</u> Y	JP 3148428 B2 (Kanto Chemical Co., Inc.), 19 March, 2001 (19.03.01), Par. Nos. [0008] to [0009], [0050] (Family: none)	<u>5</u> 1-4
P, Y	JP 2004-137589 A (Okuno Chemical Industries Co., Ltd.), 13 May, 2004 (13.05.04), Par. Nos. [0008] to [0021] (Family: none)	1-4
Y	JP 5-78854 A (Hitachi, Ltd.), 30 March, 1993 (30.03.93), Par. Nos. [0006] to [0011] (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
27 April, 2005 (27.04.05)Date of mailing of the international search report
17 May, 2005 (17.05.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005936

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-287077 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 04 November, 1997 (04.11.97), Full text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ C23C18/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ C23C18/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CAPLUS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 3148428 B2 (関東化学株式会社) 2001.03.19, 段落【0008】 —【0009】、【0050】(ファミリーなし)	5 1-4
P, Y	JP 2004-137589 A (奥野製薬工業株式会社) 2004.05.13, 段落【0008】—【0021】(ファミリーなし)	1-4
Y	JP 5-78854 A (株式会社日立製作所) 1993.03.30, 段落【0006】 —【0011】(ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.04.2005

国際調査報告の発送日

17.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

酒井 英夫

4E

3548

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-287077 A (日立化成工業株式会社) 1997. 11. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-5